УДК 631.415.1

ИЗМЕНЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ В РЕЗУЛЬТАТЕ РЕАЛИЗАЦИИ МЕХАНИЗМОВ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ БУФЕРНОСТИ ПРИ ИМПАКТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД НА ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫЕ ПОЧВЫ

Ронжина Т.В., Кречетов П.П.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, email: tpivovarova@gmail.com

Поступление минерализованных вод приводит к росту общего содержания легкорастворимых солей в почвах и фильтрационных водах и резкому подкислению почвенных растворов. Это подкисление обусловлено реализацией геохимической буферности почв к загрязняющим веществам за счет реакций ионного обмена натрия поровых вод на ионы водорода и алюминия почвенного поглощающего комплекса. Моделирование рассоления почв под действием пресных атмосферных осадков показало постепенное снижение кислотности почвенных растворов и твердых фаз. Через год содержание солей в почвах не превышало фоновых значений, но произошло превышение значений pH на 1,8 единиц по сравнению с незасоленными аналогами. Таким образом, буферность почв по отношению к натрию обусловила нарушение кислотно-основного состояния почв.

Ключевые слова: экспериментальное моделирование, засоление почв, почвенный раствор, подкисление почв, буферность почв

CHANGES IN SOIL ACID-BASE COMPOSITION AS A RESULT OF GEOCHEMICAL BUFFERING DUE TO HIGHLY MINERALIZED WATER IMPACT ON SPOD-PODZOLIC SOILS

Ronzhina T.V., Krechetov P.P.

Lomonosov MSU, Faculty of Geography, Moscow, email: tpivovarova@gmail.com

The highly mineralized water causes increase in content of soluble salts in soils and seepage waters and tremendous acidification of soil solutions. Such acidification is a result of soil geochemical buffering to contaminants. It was caused by ion exchange reactions of sodium from soil solution to hydrogen and aluminum from soil adsorption complex. Modelling showed slowly decrease of the solid phase acidification induced by influence of fresh atmospheric precipitation. Content of soluble salts in soils did not exceed natural values at the end of the experiment. However, pH was higher by 1,8 units than in non-saline soils. So soil buffering to sodium caused alternation of soil acid-base composition.

Keywords: experiments, salt affected soils, soil solution, soil acidification, soil buffering

Засоление почв как природного, так и техногенного генезиса – один из наиболее распространенных типов деградации земель. Изучение вопросов трансформации почв при их засолении в пределах аридных районов всегда являлось крайне актуальным [6]. Однако для гумидных районов вопрос трансформации почв при техногенном засолении долгое время являлся менее значимым, хотя изменения почв носят не менее серьезный характер [4, 7]. При поступлении высокоминерализованных растворов происходит рост содержания солей в почвенном профиле, что приводит к комплексной трансформации химических и физических свойств почв. Отмечается рост минерализации почвенного раствора и формирование солевой корки, трансформация состава обменных катионов в сторону увеличения доли натрия, происходит изменение кислотно-основных свойств, увеличение плотности почв и снижение скорости фильтрации [3, 4, 6, 7, 8, 10]. Образование вторично засоленных почв в таежно-лесной зоне приводит к нарушению функционирования всей экосистемы.

Целью данного исследования являлась оценка изменения показателей кислотно-основного состояния почв при импактном воздействии минерализованных вод на дерново-подзолистые почвы.

Материалы и методы исследования

Оценка трансформации почв при техногенном засолении проводится различными методами: сравнительно-морфологическим и сравнительно-аналитическим на местах аварийных разливов высокоминерализованных вод, а также в результате проведения экспериментального моделирования их воздействия в различных природных условиях. Моделирование в лабораторных условиях миграции растворенных веществ в почвах позволяет выявить основные закономерности трансформации почв и проследить динамику протекающих в них процессов; определить факторы, влияющие на изменение свойств почв [3, 10, 11].

Экспериментальные исследования проводились на образцах гумусово-аккумулятивных горизонтов дерново-подзолистых среднесуглинистых почв на карбонатной морене хвойно-широколиственных лесов Калининградской области. Образцы почвы отбирались в пределах Гвардейского района Калининградской области. Территория характеризуется умеренным климатом, со среднегодовой суммой

осадков около 760 мм [1]. Общее содержание углерода составляет 2,5 %. Почвы характеризуются слабокислой-нейтральной реакцией среды (pH – 4,5) в верхней части профиля. Почвенный поглощающий комплекс насыщен основаниями. Содержание обменного алюминия в горизонте А1 составляет 1,92 ммоль(+)/100 г, а водорода 0,13 ммоль(+)/100 г. Общее содержание водорастворимых солей составляет 0,005 %. В их составе количество ионов хлора и натрия не превышают 0,13 ммоль(+)/100 г и 0,095 ммоль(+)/100 г соответственно. Гранулометрический состав почв среднесуглинистый с содержанием физической глины в горизонте А1 18 – 20 %.

Лабораторный эксперимент по изучению изменения свойств почв гумидных ландшафтов под действием высокоминерализованных вод проводился в вертикально расположенных колонках из инертного материала, заполненных почвой с плотностью 1,0 г/см^3. Внутренний диаметр колонок составлял 4 см, а длина – 10 см. В колонки подавался раствор солей с концентрацией 100 г/дм^3 объемом 104 мм. Избыток раствора, профильтровавшийся через почвенную колонку, собирался в колбу-приемник.

В ходе эксперимента изучали скорость рассоления и трансформацию свойств почв под действием атмосферных осадков. На засоленных колонках моделировалось воздействие недельных, месячных, трехмесячных и годовых норм осадков (15, 60, 180 и 760 мм). Отмывки солей проводились дистиллированной водой. В качестве контрольной серии, по которой впоследствии были рассчитаны фоновые содержания веществ, использовались колонки без добавления высокоминерализованного раствора. Все эксперименты проводились в двойной повторности. Таким образом, общее количество колонок составило 12 штук.

В течение всего эксперимента после внесения растворов и стекания гравитационной влаги контролировался состав и содержание легкорастворимых солей, обменных кальция, магния и натрия, актуальной и обменной кислотности, а также общее содержание углерода как в фильтрационных водах, так и в почве.

Показатель актуальной кислотности (pH) и общее содержание легкорастворимых солей определяли потенциометрическим и кондуктометрическим методом в почвенной суспензии и в фильтрационных водах [2]. Определение обменной кислотности проводилось по методу Соколова [2]. В водной вытяжке и в фильтрационных водах проводили определение кальция и магния комплексонометрическим методом, а содержание ионов натрия проводилось на пламенном фотометре PFP фирмы Jenkins. [2]. Определение содержания органического углерода в почвах и фильтрационных водах выполнялось методом бихроматного окисления по Тюрину [2].

Результаты исследования и их обсуждения

Накопление в почве загрязняющих веществ определяется механизмами геохимической буферности почв. При этом происходят два противоположных процесса. С одной стороны, протекают процессы связывания техногенных веществ твердыми фазами (сорбция, седиментация, комплексообразование с органическим веществом и т.д.). С другой стороны, происходит изменение соотношения подвижных и связанных форм исходных форм химических элементов, присутствующих в почве. Происходят процессы десорбции, растворения способствующие переходу их из твердых фаз в почвенный раствор.

Поступление высокоминерализованных вод в почвы привело к росту количества легкорастворимых солей. Непосредственно после внесения раствора в колонки концентрация солей в поровом растворе, вытекающем из колонки, достигала 70 г/дм^3 (таблица). В результате моделирования воздействия атмосферных осадков постепенно, по мере поступления различных доз дистиллированной воды, отмечалось снижение содержания легкорастворимых солей в фильтрационных водах и почвах. Непосредственно после внесения 15 мм дистиллированной воды содержание легкорастворимых солей в поровом растворе в среднем составляет 62–63 г/дм^3. Резкое снижение концентраций до 4 г/дм^3 в фильтрационных водах отмечается уже после моделирования месячной нормы осадков (60 мм), а после внесения годовой нормы минерализация поровых растворов не превышает фоновые значения (менее 0,5 г/дм^3).

Стоит отметить, что также происходит значительный вынос водорастворимой органики из почв с фильтрационными водами (см. таблицу). Однако в отличие от поведения легкорастворимых солей максимум выноса органического вещества приходится на месячную норму осадков (60 мм) и составляет 272 мг/дм^3. При последующих промывках общее содержание водорастворимого органического вещества снижается до 60 мг/дм^3, что не превышает фоновые показатели (70 мг/дм^3).

Поступление высокоминерализованного раствора NaCl в почвы приводит к ионному обмену натрия почвенного раствора на водород и алюминий почвенного поглощающего комплекса и подкислению почвенных растворов и почв. Так, сразу после фильтрации солей через колонку pH фильтрационных вод и засоленной почвы снизился на 0,5–1 единицу и составил 3,15 и 3,7 соответственно (см. таблицу). После промывки колонок 15 мм дистиллированной воды происходит постепенный рост pH и в почвах и в фильтрационных водах. Однако рост актуальной кислотности в поровых растворах замедлен по сравнению с почвами. Так, даже после добавления месячной нормы осадков (60 мм), pH фильтрационных вод не превышает 3,24 единиц, тогда как в почвах уже отмечается рост pH до 4,9 единиц. Поступление 180 мм дистиллированной воды в колонки приводит

к дальнейшему росту актуальной кислотности поровых растворов до средних значений в 5,5 единиц, типичных для фоновых почв. После действия годовой нормы осадков на засоленные дерново-подзолистые почвы pH фильтрационных вод составлял 6,3, что превышает фоновые значения на 1–1,5 единицы как в почвах, так и в поровом растворе (таблица).

Химические свойства почв и фильтрационных вод в ходе эксперимента по моделированию процессов засоления-рассоления почв

Период	Поровый раствор					Почва				
	минерализация	pH	H^+	Al^+	C	минерализация	pH	обменные H^+	обменные Al^+	C
	г/дм^3		ммоль(+)/дм^3		мг/дм^3	г/дм^3		ммоль(+)/100г		мг/100г
Заливка	70	3,15	2,5	28	0	30	3,7	0,37	2,55	0
1 нед.	63	3,20	2,0	18	0	22	3,8	0,16	2,54	0
1 мес.	4	3,24	1,4	7	272	3	4,9	0,14	1,8	60
3 мес.	1	5,50	1,2	1	70	0,3	6,3	0,12	1,9	95
1 год	0,50	6,30	0,6	0,7	60	0,2	6,2	0,05	1,4	85
Фон	0,40	4,50	0,7	0,7	70	0,2	4,5	0,22	2,9	60

Рост pH при удалении солей с модельными атмосферными осадками, по-видимому, связан с процессами гидролиза насыщенного натрием почвенного поглощающего комплекса.

Непосредственно после поступления легкорастворимых солей в почвы отмечается резкий рост содержания иона водорода в фильтрационных водах. Его концентрации превышает фоновые значения более чем в 1,5 раза и составляют 2,5 ммоль (+)/дм^3.

При промывке 15 мм дистиллированной воды содержание водорастворимого водорода в поровом растворе не превышает 2,0 ммоль(+)/дм^3, а внесение 3-месячной нормы привело к снижению концентраций иона водорода в растворе до 1,2. В конце эксперимента содержания водорода не превышали 0,7 ммоль(+)/дм^3 в фильтрационных водах. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о выносе водорода из почв с гравитационными водами.

Подкислению почв и гравитационных вод способствует вытеснение из почвенного поглощающего комплекса водорастворимого алюминия. Его содержание значительно возрастает в поровом растворе, достигая концентрации в 28 ммоль(+)/дм^3. При воздействии модельных атмосферных осадков концентрации алюминия в фильтрационных водах аналогично поведению водорода постепенно снижаются (см. таблица). При добавлении недельной нормы осадков содержание алюминия составляло 18 ммоль(+)/дм^3. В дальнейшем поступление 60 мм дистиллированной воды в колонки привело к снижению концентраций иона алюминия в фильтрационных водах до 8 ммоль(+)/дм^3. После воздействия трехмесячной нормы осадков практически достигли фоновых значений (0,7 ммоль(+)/дм^3) и составляли 1,0 ммоль(+)/дм^3. По окончании эксперимента концентрации алюминия, также как и водорода в поровом растворе, не превышали фоновых показателей, установленных по контрольным колонкам.

Аналогичное поведение характерно и для обменных ионов водорода и алюминия. Непосредственно после внесения минерализованного раствора концентрация иона водорода в почве составляла 0,37 ммоль(+)/100 г. Постепенно происходит снижение содержания обменного водорода. По окончании эксперимента его концентрации достигли 0,05 ммоль(+)/100 г, что ниже фоновых показателей в более чем 4 раза. Содержания обменного алюминия также в ходе эксперимента снижаются с 2,5 ммоль(+)/100 г до 1,4 ммоль (+)/100 г, при фоновых показателях в 2,9 ммоль(+)/100 г.

Полученные результаты подтверждаются данными модельных лабораторных экспериментов, выполненных Kotowski M. с соавт., по оценке возможности увеличения подвижности алюминия при поступлении солей аммония и натрия в подзолистых почвах [9].

М.А. Глазовская [5] ввела понятие геохимических стартеров. Геохимическими стартерами могут быть кислотные дожди или физиологически кислые удобрения, при воздействии которых приобретают подвижность соединения алюминия и железа, сорбированные, связанные с гумусом и гидроксидами железа и алюминия ранее накопившиеся тяжелые металлы [5]. Проведенные исследования показали, что таким геохимическим стартером в дерново-подзолистых почвах являются минерализованные пластовые воды, поступление которых приводит к нарушению кислотно-основного равновесия.

Выводы

Поступление легкорастворимых солей приводит к смещению ионного равновесия в ионно-солевом комплексе почв. Отмечается резкий рост содержания легкорастворимых солей в фильтрационных водах (до 70 г/дм^3) и почвах непосредственно после засоления. В результате воздействия годовой нормы осадков минерализация растворов и почв снижается до фоновых показателей (0,4–0,5 г/дм^3).

Происходит усиление выноса водорастворимого органического вещества. Максимальное содержание органического вещества в фильтрационных водах наблюдается при воздействии 60 мм модельных атмосферных осадков. При внесении годовой нормы осадков уровень водорастворимой органики не превышает фоновых значений.

Трансформация кислотно-основных свойств носит более длительный характер и даже после внесения годовой нормы осадков возвращения pH к фоновым значениям (4,5) не происходит. Так, показатель актуальной кислотности фильтрационных вод после воздействия годовой нормы осадков (760 мм) составляет 6,3.

Поступление высокоминерализованных вод приводит к резкому выносу водорода и алюминия с фильтрационными водами из почв. Так, концентрации иона водорода в гравитационных водах превышают фоновые значения контрольных колонок в 3,5 раза. Тогда как содержания алюминия более чем в 40 раз превышают фоновые показатели. По мере увеличения промывок отмечается постепенное снижение концентрации ионов алюминия и водорода в фильтрационных водах.

Таким образом, поступление высокоминерализованных растворов приводит к изменению кислотно-основных свойств почв и поровых растворов. Реализация механизма геохимической буферности дерново-подзолистых почв по отношению к солям натрия приводит сначала к их подкислению, а затем к подщелачиванию. Восстановления свойств почв до фонового уровня не происходит.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (соглашение № 8673).

Список литературы

1. Баринова Г.М. Калининградская область: Климат. – Калининград: Янтарный сказ, 2002. – 196 с.

2. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 272 с.

3. Трансформация серых лесных почв при техногенном засолении и осолонцевании в процессе их рекультивации в нефтедобывающих районах Южного Приуралья / И.М. Габбасова, Р.Р. Сулейманов, В.Ю. Хакимов, Р.Н. Ситдиков // Почвоведение. – 2007. – № 9. – С. 1120–1128.

4. Гилязов М.Ю. Техногенный галогенез в районах нефтедобычи. – М., 2009. – 423 с.

5. Глазовская М.А. Методологические основы оценки эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям: метод. пособие. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1997. – 102 с.

6. Ковда В.А. Проблемы опустынивания и засоления почв аридных регионов мира; отв. ред. Е.И. Панкова, И.П. Айдаров. Ин-т физ.-хим. и биол. проблем почвоведения РАН. – М.: Наука, 2008. – 415 с.

7. Нефть и окружающая среда Калининградской области. Т.1.Суша / под. ред. Ю.С. Каджояна, Н.С. Касимова – М.-Калининград: Янтарный сказ, 2008. – 360 с.

8. Солнцева Н.П. Формы засоления лесных почв при нефтедобыче//Новые области применения геохимических методов. – М.: ИМГРЭ, 1981. – С. 38–62.

9. Kotowski M., Pawlowski L.,Seip H.M., Vogt R.D. Mobilization of aluminium in soil columns exposed to acids or salt solution // Ecological engineering. – 1994. – № 3. – P. 279–290.

10. Modeling study of produced water release scenarios. Draft project study for the development of generic site assessment criteria for salinity below root zone. Report on salt transport model. American Petroleum Institute. – 2005. – № 4734. – 125 p.

11. Sere G., Ouvrard S., Magnenet V., Pey B., Morel J.L., and Schwartz C. Predictability of the evolution of the soil structure using water flow modeling for a constructed technosols. Vadose zone Journal. – 2012. – № 11(1), doi:10.2136/vzj2012.0009, 14 p.

References

1. Barinova G.M. Kaliningradskaja oblast': Klimat. Kaliningrad: Jantarnyj skaz, 2002. 196 p.

2. Vorob'eva L.A. Himicheskij analiz pochv. M.: Izd-vo MGU, 1998. 272 p.

3. Gabbasova I.M., Sulejmanov R.R., Hakimov V.Ju., Sitdikov R.N. Transformacija seryh lesnyh pochv pri tehnogennom zasolenii i osoloncevanii v processe ih rekul'tivacii v neftedobyvajushhih rajonah Juzhnogo Priural'ja – Pochvovedenie. 2007. no 9. pp. 1120–1128

4. Giljazov M.Ju. Tehnogennyj galogenez v rajonah neftedobychi. M., 2009. 423 p.

5. Glazovskaja M.A. Metodologicheskie osnovy ocenki jekologo-geohimicheskoj ustojchivosti pochv k tehnogennym vozdejstvijam: Metod. posobie. M.: Izd-vo Mosk. un-ta, 1997. 102 p.

6. Kovda V.A. Problemy opustynivanija i zasolenija pochv aridnyh regionov mira.[otv. Red. E.I.Pankova, I.P. Ajdarov]. In-t fiz.-him. I biol. problem pochvovedenija RAN. M.: Nauka, 2008. 415 p

7. Neft' i okruzhajushhaja sreda Kaliningradskoj oblasti. T.1.Susha//pod. red. Ju.S. Kadzhojana, N.S. Kasimova M. Kaliningrad: Jantarnyj skaz, 2008. 360 p.

8. Solnceva N.P. Formy zasolenija lesnyh pochv pri neftedobyche – Novye oblasti primenenija geohimicheskih metodov. M.: IMGRJe, 1981. pp. 38–62.

9. Kotowski M., Pawlowski L.,Seip H.M., Vogt R.D. Mobilization of aluminium in soil columns exposed to acids or salt solution // Ecological engineering. 1994. no. 3. pp. 279–290.

10. Modeling study of produced water release scenarios. Draft project study for the development of generic site assessment criteria for salinity below root zone. Report on salt transport model. American Petroleum Institute, no 4734, 2005. 125 p.

11. Sere G., Ouvrard S., Magnenet V., Pey B., Morel J.L., and Schwartz C. Predictability of the evolution of the soil structure using water flow modeling for a constructed technosols. Vadose zone Journal, no 11(1), doi:10.2136/vzj2012.0009, 2012, 14 p.

Рецензенты:

Добролюбов С.А., д.г.н., зам. декана географического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва;

Курганова И.Н., д.б.н., доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории почвенных циклов азота и углерода Института физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, г. Пущино.

Работа поступила в редакцию 08.10.2013.